

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-522406

(P2002-522406A)

(43) 公表日 平成14年7月23日 (2002.7.23)

| | | | |
|---------------------------|-------|----------------|-------------------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
| C 0 7 C 51/265 | | C 0 7 C 51/265 | 4 H 0 0 6 |
| 63/26 | | 63/26 | E 4 H 0 3 9 |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-563605(P2000-563605)
 (86) (22) 出願日 平成10年8月6日 (1998.8.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年2月5日 (2001.2.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US98/16268
 (87) 国際公開番号 WO00/07970
 (87) 国際公開日 平成12年2月17日 (2000.2.17)
 (31) 優先権主張番号 09/127, 751
 (32) 優先日 平成10年8月3日 (1998.8.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, ID, JP, KR, MX, NZ, TR, VN

(71) 出願人 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミントン、マーケット・ストリート 1007
 (72) 発明者 ジョン アーサー ターナー
 イギリス ティーエス9 5エイエス ノース ヨークシャー ストークスレイ ハンブルトン ゲート 6
 (74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 純粋なカルボン酸の改良製造方法

(57) 【要約】

溶媒中で適切な前駆体を触媒液相空気酸化することにより純粋なカルボン酸を製造する方法であって、プラグ流反応ゾーンで、高い溶媒：前駆体の比、純粋なカルボン酸を生成した状態で溶液中に保持するために十分な反応条件下で、酸化反応を遂行する方法、およびその方法により製造された製品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族カルボン酸または非脂肪族有機酸から選択され、かつ必要に応じて水を含有する溶媒中で、対応する前駆体を触媒液相酸化することによる純粋なカルボン酸の製造方法であって、

(a) 2,000から10,000kPaの範囲の圧力で溶媒および酸化触媒を含む供給流を生成する工程と、

(b) 前記供給流に気体酸素を溶解させて0.5%から3.0%w/wの範囲の酸素濃度を達成し、必要に応じて前記供給流を120℃から180℃の範囲の温度に予備加熱する工程と、

(c) 前記供給流および前記前駆体をプラグ流反応ゾーンに連続的かつ同時に供給して、溶媒：前駆体の比が少なくとも約30：1である反応媒体を生成し、得られたカルボン酸を生成した状態で溶液中に保持する工程と、

(d) 前記工程(c)で得た反応媒体の圧力を系統的に低下させ、同時に反応媒体を120℃から180℃の範囲の温度に冷却して、それによりカルボン酸の結晶を沈澱させてスラリーを生成する工程と、

(e) 必要に応じて前記スラリーを濃縮する工程と、

(f) 前記スラリーから前記カルボン酸の結晶を回収する工程とを有することを特徴とする方法。

【請求項2】 前記工程(c)で得た反応媒体の圧力を系統的に低下させることが、(i) 先ず、前記反応媒体の圧力を1,000から3,000kPaの範囲の値に低下させ、それにより未反応酸素、水、前駆体および揮発性副生成物を蒸発させて、蒸気を反応媒体から追い出し、次に(ii) 前記反応媒体の圧力を1以上の付加的工程で300kPaの範囲の値に低下させ、同時に前記反応媒体を約150℃の温度に冷却することにより達成されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記工程(f)で得た残留反応媒体を前記供給流の成分として反応装置へ再循環させる付加的工程を有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項4】 離散的な長斜方形結晶型のテレフタル酸から本質的になる新

規組成物であって、

(a) 2,000から10,000kPaの範囲の圧力で酢酸および酸化触媒を含む水性供給流を生成する工程と、

(b) 前記供給流に気体酸素を溶解させて0.5%から3.0%w/wの範囲の酸素濃度を達成し、必要に応じて前記供給流を120℃から180℃の範囲の温度に予備加熱する工程と、

(c) 少なくとも約30:1の酢酸:パラキシレンの比で前記供給流およびパラキシレンをプラグ流反応装置に連続的かつ同時に供給してテレフタル酸を生成し、テレフタル酸を生成した状態で溶液中に保持する工程と、

(d) 前記工程(c)で得た反応媒体の圧力を系統的に低下させ、同時に前記反応媒体を120℃から180℃の範囲の温度に冷却して、それにより純粋なテレフタル酸の結晶を沈澱させてスラリーを生成する工程と、

(e) 必要に応じて前記スラリーを濃縮する工程と、

(f) 前記スラリーから前記テレフタル酸の結晶を回収する工程とを有する方法によって製造されることを特徴とする組成物。

【請求項5】 前記工程(c)で得た反応媒体の圧力を系統的に低下させることが、(i) 先ず、反応媒体の圧力を1,000から3,000kPaの範囲の値に低下させ、それにより未反応酸素、水、前駆体および揮発性副生成物を蒸発させて、蒸気を反応媒体から追い出し、次に(ii) 反応媒体の圧力を1以上の付加的工程で300kPaの範囲の値に低下させ、同時に反応媒体を約150℃の温度に冷却することにより達成される方法によって製造されることを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 脂肪族カルボン酸から選択され、かつ必要に応じて水を含有する溶媒中で、パラキシレンを触媒液相酸化することによって純テレフタル酸を製造する方法であって、

(a) 2,000から10,000kPaの範囲の圧力で溶媒および酸化触媒を含む供給流を生成する工程と、

(b) 前記供給流に気体酸素を溶解させて0.5%から3.0%w/wの範囲の酸素濃度を達成し、必要に応じて前記供給流を120℃から180℃の範囲の

温度に予備加熱する工程と、

(c) 前記供給流および前記パラキシレンをプラグ流反応ゾーンに連続的かつ同時に供給して、溶媒：パラキシレンの比が少なくとも約30：1である反応媒体中でテレフタル酸を生成し、該テレフタル酸を生成した状態で溶液中に保持する工程と、

(d) 前記工程(c)で得た反応媒体の圧力を系統的に低下させ、同時に反応媒体を120℃から180℃の範囲の温度に冷却し、それによりテレフタル酸の結晶を沈澱させてスラリーを生成する工程と、

(e) 必要に応じて前記スラリーを濃縮する工程と、

(f) 前記スラリーから前記テレフタル酸の結晶を回収する工程とを有することを特徴とする方法。

【請求項7】 前記工程(c)で得た反応媒体の圧力を系統的に低下させることが、(i) 先ず、反応媒体の圧力を1,000から3,000kPaの範囲の値に低下させ、それにより未反応酸素、水、前駆体および揮発性副生成物を蒸発させて、蒸気を反応媒体から追い出し、次に(ii) 反応媒体の圧力を1以上の付加的工程で300kPaの範囲の値に低下させ、同時に反応媒体を約150℃の温度に冷却することにより達成され、かつ工程(f)で得た残留反応媒体を前記供給流の成分として反応装置へ再循環させる付加的工程を有することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****(発明の背景)**

本発明は、溶媒中で適切な前駆体を触媒液相酸化することにより純粋なカルボン酸を製造する改良方法に関するものであり、より詳細には、テレフタル酸を生成した状態で溶液中に保持するために十分な、高い溶媒：前駆体比、温度および圧力で、プラグ流反応ゾーンで酸化反応を実施する方法に従って、高度に純粋なテレフタル酸を製造する方法に関するものである。続いて、得られた反応媒体から純粋なテレフタル酸を系統的に結晶化させ、独立した精製を必要とせずに純粋な結晶として回収するものである。

【0002】

純粋なテレフタル酸、すなわち繊維、フィルムおよび容器に転換するためのポリ（エチレンテレフタレート）すなわちPETの製造に用いる重要な原材料は、粗製または工業等級のテレフタル酸を精製することにより商業的に製造する。事実、全ての工業等級のテレフタル酸は、パラキシレンの触媒液相空気酸化により製造されている。商業的方法では、酢酸を溶媒として用い、多価の重金属または金属を触媒として用いる。コバルトおよびマグネシウムは、最も広く使用される重金属触媒であり、この方法では臭素が再生可能なフリーラジカル源として使用される。

【0003】

酢酸、空気（分子状酸素）、パラキシレンおよび触媒を、175℃から225℃および1500～3000kPa（すなわち15～30気圧）に維持した酸化反応装置に連続的に供給する。通常、供給原料の酢酸：パラキシレン比は5：1未満である。空気は、理論的な必要量よりも過剰に加え、副生成物の生成を最小限にする。酸化反応は発熱反応であり、通常、熱は酢酸溶媒を沸騰させて除去する。対応する蒸気を凝縮させ、凝縮物の大部分を反応装置に還流させる。反応したパラキシレン1モル当たり2モルの水が生成し、滞留時間は工程に依存して、通常30分から2時間である。

【0004】

反応装置からの流出液は、粗テレフタル酸結晶のスラリーであり、この粗テレフタル酸結晶は、ろ過により回収され、洗浄、乾燥、移動され貯蔵される。次に、この粗テレフタル酸は独立した精製工程に送られる。主要な不純物は、4-カルボキシベンズアルデヒド（4-CBA）であり、パラキシレンの不完全酸化物である。粗製等級のテレフタル酸の純度は、通常99%以上であるが、それから製造されるPETは、要求される重合度を達成するためには十分な純度ではない。

【0005】

（発明の概要）

本発明は、脂肪族カルボン酸および必要に応じて水を含む溶媒中で、適切な対応する前駆体を触媒液相酸化することによって純粋なカルボン酸を連続的に製造する改良方法であって、この方法は、実質的に反応装置内の滞留時間を減少させ、得られた反応媒体から系統的、すなわち明確な結晶化順序で、酸化反応とは切り離して直接的に純粋な結晶を沈澱させる。例えば、テレフタル酸の場合、本発明の方法は、粗TA結晶の独立した精製を必要としない。この方法は、

（a）2,000から10,000kPaの範囲の圧力で溶媒および酸化触媒を含む供給流を生成する工程と、

（b）上記供給流に気体酸素を溶解させて0.5%から3.0%w/wの範囲の酸素濃度を達成し、必要に応じて上記供給流を120℃から180℃の範囲の温度に予備加熱する工程と、

（c）上記供給流および前駆体をプラグ流反応ゾーンに連続的かつ同時に供給して、上記溶媒：前駆体の比が少なくとも約30：1である反応媒体を生成し、得られたカルボン酸を生成した状態で溶液中に保持する工程と、

（d）上記工程（c）で得た反応媒体の圧力を系統的に低下させ、同時に反応媒体を120℃から180℃の範囲の温度に冷却して、それにより純粋な酸の結晶を沈澱させ、反応媒体中に純粋な結晶のスラリーを生成する工程と、

（e）必要に応じて上記スラリーを濃縮する工程と、

（f）上記スラリーから上記純粋な酸の結晶を回収する工程とを有する。

【0006】

純粋な酸の結晶を、本明細書で「母液」とも呼ぶ反応媒体から、ろ過および洗浄して湿性ケーキとして回収することができ、続いて以降の反応工程、例えばエステル化工程に直接移動させるか、または結晶を乾燥して移動させ貯蔵してもよい。

【0007】

本発明の別な態様によれば、反応媒体からの純粋な酸の結晶の沈澱、すなわち結晶化を下記の明確な順序で行う：(i) まず反応媒体の圧力を1,000から3,000 kPaの範囲の値に低下させ、それにより未反応酸素、水、酢酸および揮発性副生成物、例えば炭素酸化物(carbon oxides)を蒸発させて、蒸気を反応媒体から追い出し、次に(ii) 反応媒体の圧力を1以上の付加的工程で300 kPaの範囲の値に低下させ、同時に反応媒体を約150℃の温度に冷却する。

【0008】

もう1つの態様によれば、本発明は、離散的な長斜方形結晶型の実質的に純粋なテレフタル酸から本質的になる新規組成物であって、この組成物は、

(a) 2,000から10,000 kPaの範囲の圧力で酢酸および酸化触媒を含む水性供給流を生成する工程と、

(b) 上記供給流に気体酸素を溶解させて0.5%から3.0% w/wの範囲の酸素濃度を達成し、必要に応じて供給流を120℃から180℃の範囲の温度に予備加熱する工程と、

(c) 上記供給流およびパラキシレンをプラグ流反応ゾーンに連続的かつ同時に供給して、酢酸：パラキシレンの比が少なくとも約30：1である反応媒体中でテレフタル酸を生成させ、このようにして生成したテレフタル酸を溶液中に保持する工程と、

(d) 上記工程(c)で得た反応媒体の圧力を系統的に低下させ、同時にその反応媒体を120℃から180℃の範囲の温度に冷却し、それにより実質的に純粋なテレフタル酸の結晶を沈澱させてスラリーを生成する工程と、

(e) 必要に応じて上記スラリーを濃縮する工程と、

(f) 上記スラリーから実質的に純粋なテレフタル酸の結晶を回収する工程

とを有する方法によって製造する。本発明に従い製造した純粋なテレフタル酸の結晶は、明らかに角張った、例えば長斜方形の構造であり、従来技術に従い製造した、多くの小結晶の丸い形の凝集物になり易いTAの結晶とは異なる。

【0009】

本発明の方法は、結晶化および生成物の回収を含む単段階プラグ流の酸化反応系列（すなわち、独立した付加的な精製工程を必要としない）から高度に純粋なカルボン酸の結晶製品を製造する。

【0010】

（詳細な説明）

本発明は、脂肪族カルボン酸溶媒、特に酢酸の存在下でパラキシレンなどの適切な前駆体を連続的に触媒液相酸化して、高度に純粋なカルボン酸を製造する改良方法である。テレフタル酸（TA）の場合、純粋な結晶は、既知の酸化／精製法に従い製造したTA酸結晶とは異なり、離散的な明らかに角張った長斜方形構造の結晶形である。本発明の方法に従い製造したカルボン酸の結晶を説明するために、本明細書で用いる用語「純粋」、「高度に純粋」および「実質的に純粋」は、交換可能であり、少なくとも99.5重量%の純度を有する酸の結晶を意味し、その純度は99.9重量%まで高く、さらに99.95重量%とより高くてもよい。

【0011】

この方法は、フタル酸、イソフタル酸およびそれらの混合物などの広い範囲の純粋なベンゼンポリカルボン酸の製造に応用できるが、高度に純粋なテレフタル酸の製造に関するものとして説明する。この方法は、まず2,000kPaから10,000kPaまでの範囲の高い圧力で、溶媒、すなわち通常は酢酸である脂肪族カルボン酸、または安息香酸などの非脂肪族有機溶媒および酸化触媒を含む供給流を生成することにより行う。実際に、通常、この供給流は、若干量の水を含む。本発明の方法の説明で用いる用語「溶媒」は、（i）水（存在する場合は、3重量%から30重量%までの濃度で存在してよい）と、（ii）脂肪族カルボン酸、または非脂肪族有機酸との総量を意味する。

【0012】

分子状酸素を供給流に溶解して0.5%から3.0% w/wの溶解酸素濃度とし、次にその供給流を反応ゾーンに導入する前に120℃から180℃までの範囲の温度に加熱してもよい。酸素の供給源は、純酸素、空気、またはいかなる好都合な酸素含有気体であってもよい。

【0013】

実際に、供給流をパラキシレンおよび触媒と共に同時かつ連続的にプラグ流 (plug flow) 反応装置に供給し、それにより得られた溶媒：パラキシレンの比が少なくとも約30：1である反応媒体を生成するが、満足な結果を達成する本発明の方法を用いて溶媒：パラキシレンの比は200：1ほどの高さにしてもよい。好ましい実施形態では、溶媒：パラキシレン比は65：1の範囲である。

【0014】

この方法は、酸化触媒の存在下で実施するものであり、その触媒は均質または不均質であってもよく、1種以上の重金属化合物、例えばコバルトおよび／またはマグネシウム化合物などから選択することができる。さらに、触媒は、臭素またはアセトアルデヒドなどの酸化助剤を含んでもよい。本発明の方法の全体を通して、触媒および酸化助剤の選択、およびそれらの使用および取扱いは、従来の業務遂行範囲内である。供給流を反応ゾーンに導く前に、触媒／酸化助剤成分を溶液として液体の形態で供給流に加える。供給流はそのプロセスを通してほとんど溶液状に保持される。

【0015】

本明細書で用いる用語「プラグ流反応装置」は、代表的な管状反応ゾーンを意味し、そこでは反応体が管または導管内を流れるとき反応体の放射状混合が起きる。しかし、本発明は、本発明の方法に従う酸化反応の実施に適した、すなわち非沸騰液相中で酸化反応を実施するのに適した、プラグ流反応ゾーンのタイプに近似した全ての反応装置の構造を包含することを意図する。反応ゾーンにおける反応媒体の滞留時間は、比較的短く、すなわち5分またはそれより少ない程度である。このことは、反応が選択的であり、本発明の方法の条件下できわめて迅速に進行するという発見を示唆する。実際に、プラグ流下の酸化反応が0.5から2.5分で所望の転化を成し遂げたことが観察された。

【0016】

酸化反応は、反応したパラキシレン1kg当たり 12.6×10^6 J程度に発熱性である。通常、この熱は酢酸溶媒を沸騰させることにより除去され、得られた蒸気は凝縮され、凝集物は種々の量で反応装置に還流されていた。しかし、本発明に従えば、反応媒体がプラグ流反応ゾーンを通過するときに、溶媒、溶媒：前駆体比、温度および圧力の選択が働きあって、反応媒体、特に酸素およびTAを非沸騰液相中に保持する。さらに、作業では、反応熱は必ずしも反応ゾーンから除く必要はない。

【0017】

プラグ流酸化反応とは別個の結晶化工程で、純粋なTAを反応媒体から回収する。結晶化は、反応媒体の圧力および温度を系統的に低下させることを伴い、それによりTAが実質的に純粋な結晶として反応媒体から沈澱し、同時に不純物およびその他の反応副生成物が溶液中に残留する。180℃から250℃までの範囲の温度および2,000kPaから10,000kPaの範囲の圧力で反応媒体がプラグ流反応ゾーンから出て、別個の結晶化工程に移る。反応媒体の圧力を単一段階または複数段階で約300kPaに低下させ、同時に温度を約150℃の範囲の値に低下させることにより結晶化を終了させる。

【0018】

本発明の好ましい実施形態では、2つの基本的段階で純粋なTAの結晶化を遂行する。第1段階では、反応媒体の圧力を1,000から3,000kPaの範囲の値、例えば2,000kPaに低下させる。それにより未反応酸素、水、酢酸および揮発性副生成物、例えば炭素酸化物が揮発し、蒸気が反応媒体から追いつ出される。次に、第2段階では、反応媒体の圧力を、1以上の付加的工程でさらに低下させ、同時に反応媒体を約150℃に冷却する。圧力低下は、任意の適切な手段、例えば反応媒体を減圧バルブまたは液体タービンに通すことなどにより遂行できる。

【0019】

純粋なTAの結晶は、反応媒体から沈澱し、1%から6%w/wの濃度の希薄スラリーを生成する。本発明の方法に従い、結晶化のために反応媒体の温度を1

50℃の範囲の値に低下させることにより、そうしなければTAと共に沈澱してしまう4-CBAおよび望ましくない着色物などの主要な不純物が溶液に残留するということが判明した。このように、本発明によれば、独立した精製工程を必要とせずにパラキシレンの触媒液相酸化により、純粋なTAの結晶を製造することが可能である。

【0020】

経済的に操業するために、希薄スラリーを任意の適切な手段により約60%w/wまでの高い酸結晶濃度に濃厚化、すなわち濃縮することができる。次に、純粋なTAの結晶をろ過によりスラリーから回収し、洗浄し、必要に応じて乾燥させ、貯蔵のために移す。純粋なTA結晶化の後に残った反応媒体を回収、すなわちこの母液を再循環させ、供給流の成分として酸化反応に供することができる。

【0021】

実際に、連続ベースに基づくプロセスを行うための供給流は、再循環された母液を含んでおり、この母液に、最初の供給流からの化学的および物理的損失に対応する新たな脂肪族カルボン酸（例えば、酢酸）および新たな液体触媒組成を補う。供給流を加圧、酸素化し、次いで液体パラキシレンと同時に約120℃から150℃の入り口温度および高い圧力のプラグ流反応ゾーンに供給し、得られた反応媒体に関し溶媒：パラキシレンの比を約65：1とする。その結果、沸騰することなく反応が迅速に進行し（すなわち、0.5から2.5分間の反応装置滞留時間）、TAはそのTAが生成された状態で溶液中に残留する。反応は断熱的であるが、冷却手段を採用して反応から直接的に熱を回収、再使用してもよい。

【0022】

以下の実施例を参考にして本発明を説明する。

【0023】

(実施例)

(実施例1) プラグ流反応装置酸化

2個の供給容器、1個の反応コイルおよび2個の生成物収集容器を備えたプラグ流反応装置システムを用いて実験を行った。気体の差圧および適切なバルブ操作により、供給容器から反応コイルを通り生成物収集容器のいずれか1個に入る

、同時に生じる流れを生成した。

【0024】

第1の供給容器に既知の組成のパラキシレンおよび酢酸／水溶媒を仕込んだ。
第2の供給容器に既知の組成の触媒および酢酸／水溶媒を仕込んだ。所望量の酸素（パラキシレンが必要とする理論量より過剰量）が溶液に含まれることを保証する圧力で、浸漬パイプを通して空気を両供給容器に導入した。供給容器および反応コイルをオイルバスに浸漬し、供給流に必要な反応温度に予備加熱した。反応コイルを通し、供給容器からの同時発生の流れを第1生成物収集容器に収め、「規格外」として分類した。予め決めた時間の後に、反応コイルからの生成物の流れを第2生成物収集容器に切り替えた。さらに、予め決めた時間の後に、生成物の流れを「規格外」収集容器に切り替えた。実験の最後に、全ての容器を冷却し、換気、洗浄かつ排出させた。試料生成物収集容器中の固体および液体含有物を回収し、秤量かつ分析し、反応コイルから出た反応溶液の組成を推測した。

【0025】

表1に、反応滞留時間を変更した実験について、TA前駆体のパラトルアルデヒド（p t o l a l d）、パラトルイル酸（p t o l）および4-カルボキシベンズアルデヒド（4-CBA）の濃度を報告した。この段階では、反応は、全体的に210℃のオイルバス温度に近いほぼ等温の条件下で進行する。

【0026】

この実施例は、前駆体濃度に及ぼす滞留時間の影響を示している。4.86分間の滞留時間で、1回パスでのパラキシレンのTA転化率は、99.5%を超えていた（前駆体は供給パラキシレンの0.5%未満）。1.28分間の滞留時間では、1回パスでのパラキシレンのTA転化率は、約84%に落ちる。しかし、意義深いことには、パラキシレンの4-CBA（従来法でTAと共沈し易い中間体）転化率は、全体的に1%またはそれ以下の程度である。反応装置から出た反応流中の4-CBA濃度が低い限りは、本発明の方法では1回パスでパラキシレンのTA転化率が必ずしも高くなくてもよい。結晶化工程では、TA前駆体は、反応媒体の溶液、すなわち母液に溶解した溶液中に実質的に残留する。そのため前駆体はプラグ流酸化反応装置に再循環させることが可能である。

【0027】

【表1】

表1：プラグ流反応装置による酸化の結果

全ての実験で、下記のパラメータは固定した（全ての組成はw/wである）。

溶媒： 水5%、酢酸95%

パラキシレン： 0.5%w/w（溶媒：パラキシレン比=200：1）

触媒： Co 632ppm、Mn 632ppm、Br 1264ppm+Zr 96ppm

オイルバス温度： 210℃

反応装置溶液（ppm w/w）

| 実施例 | 反応時間 (分) | Ptolald | ptol | 4-CBA |
|-----|-------------|---------|------|-------|
| 1 | 1.28 | 228 | 687 | 76 |
| 2 | 1.78 | 55 | 411 | 51 |
| 3 | 2.28 | 132 | 312 | 42 |
| 4 | 2.31 | 99 | 192 | 38 |
| 5 | 3.29 | 15 | 82 | 6 |
| 6 | 4.86 | 1.7 | 27 | <0.1 |

【0028】

（実施例2） 結晶化

水5%w/w、酢酸95%w/wの溶媒に溶かした2%w/wのテレフタル酸（TA）、125ppmの4-CBA、175ppmのptolおよびその他の酸化中間体溶液を、高温（210℃）および液相を保持するための十分に高い圧力で調製した。溶液を連続して減圧バルブを通して晶析装置の容器を通過させ、装置の圧力および温度を制御して、TAを溶液から沈澱させた。晶析装置に生成したスラリーをさらに先の結晶化容器に送り、その容器の圧力および温度を系統的に周囲条件まで低下させ、さらにTAを沈澱させた。

【0029】

実験の過程で、第1晶析装置から得た結晶（熱時ろ過TA）を回収し、4-CBAおよびパラトルイル酸（ptol）含有量ならびに粒径の中央値（Coulter LS230 Laser Diffraction psd analyzerを用いて）について分析した。また、下流の容器（冷時ろ過TA）から得た結晶を回収し、参照の目的で分析した。

【0030】

表2に、熱時ろ過TAで、第1晶析装置温度、滞留時間および攪拌速度を変更した実験に関して、4-CBAおよびptol含有量ならびに粒径の中央値について報告する。また、参考として、冷時ろ過TAの1つの分析を含める。実施例7、8および9は、熱時ろ過TAで、ろ過温度が196℃から148℃に低下するにしたがい、4-CBAおよびptol含有量が落下したことを示している。また、データは、粒径の中央値は温度低下とともに上昇することを示す。別の実験で、実施例10および11は、熱時ろ過TAで、ろ過温度を151℃から126℃へ低下させると、4-CBA濃度が上昇し、一方ptol濃度および粒径の中央値が下降することを示している。

【0031】

併せて考えると、実施例7から11は、中間体の取り込みおよび粒径の中央値を合わせると、140℃から160℃、特に150℃近くに最適な晶析装置温度があることを示している。

【0032】

実施例12および13は、第1晶析装置滞留時間が9分から18分間に延びることが中間体の取り込みおよび粒径の中央値の双方に有利であることを示している。実施例14および15は、実施例9と比べて見ると、第1晶析装置の攪拌速度が270rpmから1,000rpmに増加しても、粒径の中央値に強い影響を及ぼすことなく、むしろ中間体の取り込みを減じる傾向があることを示す。

【0033】

【表2】

表2：結晶化の実験結果

全ての実験で、下記のパラメータは固定した（全ての組成はw/wである）。

溶媒： 水5%、酢酸95%

供給溶液の芳香族： TA 2%、4-CBA 125ppm、ptol 175ppm

供給溶液の温度： 210℃

| 実施例 | 第1晶析装置 の残留時間 (分) | 第1晶析装置 の攪拌速度 (rpm) | 第1晶析装 置の温度 (℃) | 4-CBA 含有量 (ppm) | ptol 含有量 (ppm) | 粒径の 中央値 (ミクロン) |
|-----|------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 7 | 12 | 1,000 | 196 | 2,360 | 345 | 59 |
| 8 | 12 | 1,000 | 176 | 1,040 | 218 | 114 |
| 9 | 12 | 1,000 | 148 | 670 | 89 | 134 |
| 10 | 18 | 1,500 | 151 | 710 | 138 | 96 |
| 11 | 18 | 1,500 | 126 | 1,060 | 117 | 86 |
| 12 | 18 | 1,000 | 173 | 980 | 150 | 106 |
| 13 | 9 | 1,000 | 179 | 1,140 | 217 | 96 |
| 14 | 12 | 270 | 152 | 930 | 123 | 139 |
| 15 | 12 | 500 | 150 | 790 | 106 | 135 |
| 参照 | 12 | 1,000 | 148 | 2,340 | 281 | 102 |
| | | | | 冷時ろ過 | 冷時ろ過 | 冷時ろ過 |

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. No. of Application No
 PCT/US 98/16268

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C51/21 C07C51/265 C07C63/26 | | |
|--|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | PRAGER B ET AL: "Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, neunter Band" 1926, VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN XP002099063 see page 842, penultimate paragraph | 4 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 8, 25 August 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 69436c, OSAKI T ET AL: "Crystallographic studies on terephthalic acid. I." page 739; XP002099064 see abstract & MARUZEN SEKIYU GIHO, vol. 19, 1974, pages 88-97, --- | 4 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 7 April 1999 | | Date of mailing of the international search report 21/05/1999 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Paternlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Allard, M |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/US 98/16268

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 5 741 927 A (PARKER D ET AL) 21 April 1998 see the whole document | 4 |
| X | DAVEY RJ ET AL: "Morphology and polymorphism in molecular crystals: terephthalic acid" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, FARADAY TRANSACTIONS, vol. 90, no. 7, 7 April 1994, pages 1003-9, XP000439347 see the whole document | 4 |
| E | WO 98 38150 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 3 September 1998 see the whole document, particularly claims 39 and 40 | 1-7 |
| A | US 3 507 913 A (MATO M ET AL) 21 April 1970 see the whole document | 1-7 |
| A | US 3 119 860 A (KALFADELIS CD ET AL) 28 January 1964 see the whole document | 1-7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/16268

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5741927 A | 21-04-1998 | AT 167076 T | 15-06-1998 |
| | | AU 683641 B | 20-11-1997 |
| | | AU 6003994 A | 14-09-1994 |
| | | BR 9406422 A | 19-12-1995 |
| | | CA 2153651 A | 01-09-1994 |
| | | CN 1117714 A | 28-02-1996 |
| | | DE 69410993 D | 16-07-1998 |
| | | DE 69410993 T | 29-10-1998 |
| | | EG 20284 A | 30-07-1998 |
| | | EP 0684863 A | 06-12-1995 |
| | | ES 2119170 T | 01-10-1998 |
| | | WO 9419082 A | 01-09-1994 |
| | | JP 8508194 T | 03-09-1996 |
| | | MX 9401197 A | 31-08-1994 |
| | | SG 47473 A | 17-04-1998 |
| | | ZA 9400927 A | 17-08-1994 |
| WO 9838150 A | 03-09-1998 | AU 6109198 A | 18-09-1998 |
| US 3507913 A | 21-04-1970 | DE 1618653 A | 14-01-1971 |
| | | FR 1512639 A | 24-04-1968 |
| | | GB 1174953 A | 17-12-1969 |
| | | NL 6702234 A | 15-08-1967 |
| US 3119860 A | 28-01-1964 | NONE | |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(72)発明者 ダンカン チャールズ ウッドコック
イギリス ダブリュエイ 6 7 エヌディー
ウォーリントン フロッドシャム ペン
リス クローズ 6

Fターム(参考) 4H006 AA02 AB46 AC46 AD15 BA10
BA16 BA20 BA37 BB17 BB31
BC10 BC11 BC14 BC31 BC35
BD20 BD70 BD81 BE30 BJ50
BS30
4H039 CA65 CC30